Untersuchungen über Gesetzmäßigkeiten in der Holzkonservierung

Die Giftwirkung anorganischer Verbindungen (Salze) auf Pilze

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der hohen Friedrich-Wilhelm-Universität zu Berlin

vorgelegt von

Dr. Ing. Friedrich Moll
Diplom-Ingenieur zu Südende-Berlin

27 AUG.

Tag der Promotion: 26. Juli 1920

Jena
Gustav Fischer
1920

Referenten:

Prof. Dr. Beckmann
Prof. Dr. Nernst

Sonderabdruck aus dem Centralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. II. Abteilung. Herausgegeben von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Uhlworm in Berlin, Verlag von Gustav Fischer in Jena. 51. Band. 1920. Heft 12/15.

Meinen Lehrern!

Kapitel 1.

Untersuchungen über den Wert von Schutzmitteln des Holzes gegen Fäulnis gehören ganz der neuesten Zeit an. Die Holzkonservierung wird erst von 1900 ab eine Wissenschaft. Die Grundgesetze haben jedoch starke Beziehungen zu den Gesetzen der Fäulnis und Antisepsis im allgemeinen. Daher ist es notwendig, zunächst besonders die in der Medizin und Bakteriologie gemachten Erfahrungen zu Rate zu ziehen. Von größtem Werte sind hierbei die Untersuchungen von P a u l und seinen Schülern über Ionengiftigkeit. Um etwaige allgemeine Gesetzmäßigkeiten zwischen den Bestandteilen der von uns zur Holzkonservierung benutzten Mittel und ihrer Wirksamkeit (ich beziehe mich hier zunächst nur auf die anorganischen Verbindungen, die Salze) aufzudecken, müssen folgende Fragen beantwortet werden:

1. Hauptfrage: Welche Beziehungen bestehen zwischen dem chemischen Aufbau und der Schutzwirkung?

2. Unterfragen:

a) Ist die Giftwirkung eine Eigenschaft des ganzen Salzes? (M)

b) Ist sie eine Eigenschaft des dissoziierten Ions? ($\frac{1}{a}$.(K + A). Wird sie durch elektrische Eigenschaften der Salzlösungen bedingt?

c) Ist sie eine Eigenschaft der das Salz zusammensetzenden Atomgruppen, gleichgültig, ob diese dissoziiert sind oder nicht? (K + A).

Die vorstehende Fragestellung bedingt zum großen Teil auch die Versuchsanordnung. Es liegt nahe, zur Prüfung von Holzschutzmitteln diese Holzstücken zuzusetzen und dann mit holzzerstörenden Pilzen zu impfen. Hier mußte davon abgesehen werden, weil die Prüfung auf Holz verschiedene unbekannte Faktoren bringt, welche möglicherweise die Lösbarkeit der Aufgabe sehr erschweren oder ganz unmöglich machen können. Folgende Gesichtspunkte wurden bei der Arbeit besonders beachtet:

1. Zur Untersuchung wurden möglichst viele verschiedene Stoffe herangezogen, andererseits wurde der Kreis dieser Stoffe auf die anorganischen, einfach zusammengesetzten Salze beschränkt, da nur bei diesen die Verhältnisse der Dissoziation und die Atomgruppen in genügendem Umfange bekannt sind. Bei der Auswahl der Salze wurde angestrebt, jedes Ion bzw. Teilmolekül in einer größeren Zahl Verbindungen zu haben. Von den 130 geprüften Salzen ist die Dissoziation bei über 100 in weiten Grenzen bekannt. Als Mittel zur Holzkonservierung oder als Antiseptika sind in Patentschriften oder sonst in der Literatur über 50 davon erwähnt.

2. Die Untersuchung wurde mit Kulturen von Penicillium glaucum auf Agar-Agar vorgenommen. Es ist bekannt, daß Agar-Agar und Gelatine die Lösungseigenschaften der Salze wenig oder gar nicht ändern und daß vor allem die Dissoziation bzw. der elektrolytische Widerstand von Gelatine oder Agar-Agar-Lösungen mit Salzzusatz nur unwesentlich von dem entsprechender Wasserlösungen unterschieden ist. Im Gegensatz dazu besteht noch keine einheitliche Anschauung über den Zustand von Salzen in Holz. Bei Salzen, welche mit Agar-Agar Umsetzungen ergeben, wie Chrom- und Quecksilberverbindungen, muß natürlich bei der Verwertung der Versuchsergebnisse besonders vorsichtig verfahren werden. Da die Dissoziation, Löslichkeit und andere Eigenschaften eines Salzes durch Zufügung anderer Salze sehr stark beeinflußt werden, so wurde bei der Herstellung des Nährbodens von jedem Zusatz von Salzen und von Fleischsaft abgesehen und der eigentliche Nährstoff rein auf Pepton beschränkt. Ein solcher Nährboden läßt sich stets in gleicher Zusammensetzung wieder herstellen.

3. Von einer Seite wurde angeregt, die Untersuchungen mit Merulius auf Agar-Agar auszuführen. Wenn nun auch Agar-Agar, im Gegensatz zu Gelatine ein Pflanzenprodukt ist und in seiner Zusammensetzung dem Holze bedeutend näher kommt als Gelatine, so ist er doch kaum als natürlicher Nährboden für holzzerstörende Pilze anzusehen. Aus Arbeiten von v. Tubeuf geht aber hervor, daß ungeeignete Nährböden bei den Pilzen bedeutende Entartungserscheinungen hervorrufen, die natürlich das Ergebnis antiseptischer Versuche stark beeinflussen können. Andererseits gedeiht Penicillium auf Nährböden der bezeichneten Art ausgezeichnet. Da bei dieser Untersuchung nicht beabsichtigt wurde, absolute Zahlen für den Wert einzelner Salze als Schutzmittel für Holz zu gewinnen, sondern etwaige vorhandene allgemeine Gesetzmäßigkeiten aufzudecken, so mußte es bei der Zusammenstellung verbleiben, welche erfahrungsgemäß den geringsten Fehlern durch Nebenwirkungen ausgesetzt ist, nämlich Agar-Agar-(Gelatine-) kulturen mit Penicillium.

Es ist kaum anzunehmen, daß die für die Wirksamkeit der einzelnen Salze gefundene Reihenfolge für Penicillium dieselbe sein wird, wie etwa die Reihenfolge für Merulius auf Holz. Es ist aber sicher, daß etwaige Gesetzmäßigkeiten, z. B. die Beeinflussung der Wirksamkeit eines Salzes durch andere Salze oder die gleiche Wirksamkeit gleicher Atomgruppen sich bei allen Kombinationen von Nährboden und Pilz werden wiederfinden lassen.

Nährboden und Pilze.

Der Nährboden wurde in Anlehnung an Apel hergestellt. Auf 1 l Wasser wurden 20 g Pepton Witte und 20 g Agar-Agar gegeben, unter Umrühren aufgelöst und durch längeres Kochen sterilisiert. Von diesem Nährboden wurden je 2 ccm in ein Reagierglas von 16 mm Weite und 160 mm Länge gegeben. Dann wurden den einzelnen Gläsern die Salzlösungen in Menge von ebenfalls je 2 ccm zugegeben, gut mit dem Agar-Agar vermischt und schräg erstarren lassen. Danach wurden sämtliche Gläser (etwa 1200) am gleichen Tage mit Penicillium geimpft. Die Schimmelkultur, welche für alle Gläser die gleiche war, war aus einer Reinkultur durch Überimpfen auf sterilisiertes Brot hergestellt und gut ausgewachsen.

Nach Verlauf sehr kurzer Zeit ist in den meisten Röhrchen das Wachstum von Penicillium soweit fortgeschritten, daß man sehr charakteristische Unterschiede beobachten kann. Da aber in vielen Fällen das Wachs-

tum durch den Salzzusatz ganz offensichtlich nur verlangsamt, nicht aber ganz verhindert wurde, so wurde mit dem Abschluß der Untersuchung etwa 2 Monate gewartet, bis es sicher war, daß weitere Änderungen des Ergebnisses nicht mehr eintraten.

Kapitel 2.

Neuere Arbeiten über Ionengiftigkeit.

Die von Nernst, Ostwald, Arrhenius, Vanthof u. a. aufgefundenen Beziehungen der physikalischen Chemie, welche darin gipfeln, daß viele Eigenschaften chemischer Körper, vor allem der Salze, sich additiv aus den entsprechenden Eigenschaften ihrer Grundbestandteile zusammensetzen, haben auch auf die Lehre von der Giftwirkung und Antisepsis großen Einfluß ausgeübt. Auf die Holzkonservierung sind sie allerdings bisher erst einmal, und zwar durch Netzsch, angewandt worden, und auch in diesem Falle ist es bei dem Versuche geblieben. Ungemein fruchtbringende Ergebnisse dagegen haben die Arbeiten von Ärzten und Bakteriologen für die Physiologie gehabt. Es darf aber nicht übersehen werden, daß die Ergebnisse nicht immer übereinstimmend gewesen sind und daß für vieles die Theorie noch aushelfen muß, mehr als wünschenswert ist.

Während in der Holzkonservierung bis in die neueste Zeit Erfinder sich immer wieder bemühen, das Holz durch Ablagerung fester Stoffe in den Zellen zu schützen, es zu versteinern, gilt es längst als bakteriologisches Grundgesetz, daß, wie 2 Stoffe chemisch nur in Lösung aufeinander wirken, so Stoffe antiseptische Wirkung auch nur in Lösung entfalten. Unlösliche Stoffe sind unwirksam. Unsere antiseptischen Schutzmittel sind Lösungen, genauer Wasserlösungen, und folgen in physikalischer und chemischer Beziehung den Lösungsgesetzen. Den ersten Versuch, die Giftwirkung in ein wissenschaftliches System zu bringen, machte Löw 1893.

I. Löw scheint wohl erkannt zu haben, daß die Giftwirkung in enger Beziehung zu den Grundbestandteilen der Salze steht und vorzugsweise an einzelne derselben gebunden ist. Zu einem klaren System vermochte er jedoch nicht zu kommen. Das geschah 3 Jahre später durch die Arbeiten von Paul und Krönig: „Über das Verhalten der Bakterien zu chemischen Reagentien“ und „Die chemischen Grundlagen der Lehre der Giftwirkung und Desinfektion“. Die in ihnen niedergelegten Anschauungen gelten im wesentlichen auch heute noch. Die verflossenen 20 Jahre haben nur wenige Berichtigungen, dagegen viele Bestätigungen und Erweiterungen zu ihnen gebracht und gezeigt, daß alle Aussicht besteht, auf dem von ihnen angezeigten Wege zu dem auch für die Holzkonservierung so dringend benötigten System der Giftwirkung zu kommen.

II. Paul und Krönig arbeiteten mit Lösungen der Gifte, da die bei Stoffen in Lösungen obwaltenden Gesetzmäßigkeiten am besten erforscht und bekannt sind und sich auch am besten kontrollieren lassen. Sie legten vor allem auf folgende Gesichtspunkte Wert: a) äquimolekulare Lösungen, b) geeignete Bakterienstämme, c) Prüfung ohne Nährböden, d) gleiche Temperatur und äußere Bedingungen.

Die Giftwirkung kann sich nach ihnen auf folgende 3 Weisen äußern:

a) Oxydationsmittel, Säuren und Laugen können Membran und Protoplasma auflösen, vernichten,

b) durch osmotische Vorgänge kann dem Plasma das zum Leben nötige Wasser entzogen werden (starke Salzlösungen an und für sich ungiftiger Stoffe),

c) die Stoffe können mit dem Plasma in chemische Wechselwirkung treten. (Anlehnung an die ähnliche Erklärung Löws.)

Die Reaktionsgeschwindigkeit (Abtötung) ist abhängig von den spezifischen Eigenschaften und der Konzentration der gelösten Stoffe und damit auch vom Dissoziationsgrad. Paul und Krönig stellten sich Aufschwemmungen von Milzbrandsporen her und schüttelten diese mit durch ein Sieb ausgesuchten, gleich großen Granaten. Diese Granaten, welche bei gleicher Oberfläche annähernd die gleiche Zahl Sporen festhielten, wurden dann bestimmte Zeit in die Giftlösung getaucht und die Sporen hernach zum Keimen gebracht. Die Zahl der durch die Giftlösung abgetöteten Sporen gibt das Maß für die Wirksamkeit. Diese Zahl nimmt mit der Stärke der Lösung und der Zeit der Einwirkung zu. Aus Tab. 1 der Arbeit von Paul läßt sich als einfachste Beziehung zur Einwirkungsdauer aufstellen, daß die Zahl der lebenden Bakterien sich in gleichen Zeitabschnitten in gleichem Verhältnis vermindert. Für C = Anfangszahl und x = Zeit ist

$$y\ (\text{Zahl}) = \frac{C}{n \cdot X}$$

Die Grundlage der Paulschen Arbeit bildet der Satz, daß die Wirkung eines Salzes hauptsächlich von seinen Komponenten, den Metall- und Säure-Ionen abhängt, deren jede ihre spezifische giftige Eigenschaft hat.

Paul und Krönig schließen ihre Arbeit mit einer Reihe von Sätzen, von denen folgende besonders wichtig sind:

2. Die Desinfektionswirkung der Metallsalze hängt nicht allein von der Konzentration des in der Lösung befindlichen Metalls ab, sondern ist abhängig von den spezifischen Eigenschaften der Salze und des Lösungsmittels.

4. Die Wirkung eines Metallsalzes hängt nicht nur von der spezifischen Wirkung des Metallions ab, sondern auch von der des Anions bzw. des nicht dissoziierten Anteils.

7. Die starken Säuren wirken noch in Konzentrationen von 1 Mol auf 1 l und darüber, nicht nur entsprechend der Konzentration ihrer Wasserstoffionen, sondern auch vermöge der spezifischen Eigenschaften des Anions. So wirkt die Flußsäure trotz geringerer Dissoziation stärker als alle anderen. Die verdünnteren starken und die schwachen organischen Säuren scheinen nach Maßgabe ihres Dissoziationsgrades zu wirken (z. B. wirkt Blausäure fast gar nicht).

11. Phenollösungen desinfizieren durch Zusatz von Kochsalz besser.

III. Im gleichen Jahre prüften Kahlenberg und True die Wirkung einer Reihe von Salzen auf die Wurzeln von Feldlupinen.

Der Reihenfolge der wirksamen Ionen nach ordnen sich die Salze im allgemeinen wie bei Paul und Krönig, nämlich Silber, Quecksilber, Kadmium, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt. Kahlenberg und True schließen: „Wenn die Salze dissoziiert sind, so ist ihre Wirkung gleich der Summe der Wirkungen ihrer Ionen. Bei nicht dissoziierten Salzen hängt sie anscheinend am ganzen Molekül und nicht am Ion."

IV. Bessere Vergleichsmöglichkeiten bietet die Arbeit von Stevens über den Einfluß von Salzlösungen auf die Keimung von Sporen (Dezember 1898).

V. Auch Clark (1899) arbeitet mit Sporen von Aspergillus flavus und Penicillium glaucum und beobachtet die entwicklungshemmende Konzentration.

VI. Hinsichtlich der Wachstumsbehinderung folgen die Salze in nachstehender Reihe, wobei aus der Tabelle Clarks die Werte um einen besseren Vergleich mit den anderen Arbeiten zu geben, mit reziproken Werten eingesetzt worden sind:

Sublimat	8775
Silbernitrat	8000
Kaliumchromat	630
Cadmiumnitrat	400
Nickelsulfat	75
Kobaltsulfat	42
Eisensulfat	21
Kupfersulfat	19
Kupfernitrat	18
Zinksulfat	4
Kaliumjodid	1

Auch hier wieder kann man, wenn auch nur ganz roh, die in allen bisher besprochenen Arbeiten gefundene Wertreihe erkennen: Quecksilber, Silber und Cadmium an der Spitze, die Metalle der Eisengruppe, Kupfer und Zink in der Mitte und die Alkalien am Ende. Auffällig ist jedoch die hohe Stelle des Kaliumchromates und die sehr große Spannung zwischen dem Quecksilber und den Kupfer- und Zinksalzen. Nach Clark setzt sich die Wirkung der Salze zusammen aus den Einzelwirkungen des Kations, des Anions und des unzersetzten Teiles des Moleküls.

VII. 1901 faßte Paul das bisherige Ergebnis seiner Arbeiten sowie der im vorigen besprochenen und einiger anderer Veröffentlichungen anderer Forscher zu einem Vortrage zusammen: „Über die Bedeutung der Ionentheorie für die psychologische Chemie." Paul stellt fest, daß Kahlenberg und True, Scheurlein und Spiro im wesentlichen zu denselben Resultaten gelangen wie er und seine Mitarbeiter, d. h. daß sich unzweideutig ein Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad und Wirkung der Stoffe nachweisen läßt. Die zum Teil abweichenden Ergebnisse von Stevens und Clark erklärt Paul durch deren Versuchsmethode, bei welcher, da die Zeitdauer der Einwirkung nicht in Betracht kommt, nur die Gesamtkonzentration des in Lösung befindlichen Stoffes ohne Rücksicht auf seine Dissoziation maßgebend ist. (Mir scheint die abweichende Deutung Clarks mehr noch daher zu rühren, daß dieser bei seinem Versuche, alles in einen formelmäßigen Ausdruck zu bringen, die Genauigkeitsgrenze seiner Versuchsmethode nicht richtig eingeschätzt hat).

VIII. Paul, Birstein und Reuß: „Beiträge zur Kinetik der Giftwirkung von gelösten Stoffen.“ Der 1. Teil dieser Untersuchung ist ausschließlich der Kinetik der Giftwirkung gewidmet. Ausgehend von dem chemischen Gesetz der Massenwirkung und den Gesetzen für den Zeitablauf von chemischen Reaktionen, kommen sie zu den sehr einfachen Beziehungen:

1. Wenn N die zu Beginn der Desinfektion vorhandene Zahl Bakterien bedeutet und n die Zahl der nach t Min. (oder Zeiteinheiten) abgetöteten, so ist der zahlenmäßige Ausdruck für den Zeitablauf der Desinfektion $K = \frac{1}{t} 2{,}303 \log \frac{N}{N-n}$. K wird die Desinfektionsgeschwindigkeitskonstante genannt. Der von mir auf S. 3 aus der Arbeit von Paul abgeleitete Ausdruck $y = \frac{C}{n}$ stimmt hiermit überein, denn es ist, wenn $y = N - n$, $C = N$, $n = K$ und $x = t$ gesetzt wird: $N - n = \frac{N}{Kt_1}$ oder $Kt_1 = N - n$: daraus wird durch beiderseitige Logarithmierung $\log \frac{N}{N-n} = t \cdot \log K_1$. Für $\log K_1$ kann, ohne den Sinn zu ändern, da ja K_1 eine Konstante ist, eine neue Konstante eingeführt werden. Wenn diese mit $\frac{K}{2{,}303}$ bezeichnet wird, so haben wir die Paul sche Gleichung. Der von mir gewählte Ausdruck ist mathematisch einfach und für Rechnungen bequemer. Die Paul sche Gleichung läßt dagegen die Herleitung und Bedeutung der Formel erkennen.

Aus dem Vergleiche zweier entsprechender Gleichungen folgt weiter $\frac{K_1}{K_2} = \frac{t_1}{t_2}$ d. h. die Zeiträume t_1 und t_2, die bei 2 Desinfektionsmitteln notwendig sind, um von der gleichen Bakterienmenge N die gleiche Zahl n abzutöten, verhalten sich umgekehrt wie die zugehörigen Desinfektionsgeschwindigkeitskonstanten.

Eine ähnliche einfache Beziehung läßt sich zur Konzentration ableiten: $K = A.C^B$, d. h. die Desinfektionsgeschwindigkeitskonstante k, die den Verlauf der Abtötung der Bakterien durch ein gelöstes Desinfektionsmittel zum Ausdrucke bringt, ist direkt proportional einer konstanten Potenz der Konzentration.

Als wichtigste Folgerung ergibt sich aus diesen Formeln endlich $t = \frac{P}{A.C^B}$, oder noch einfacher $t = Z \cdot \frac{1}{C^B}$, d. h. die Zeiten (t), die zur Abtötung eines gegebenen Bruchteils der ursprünglichen Bakterienmenge durch ein Desinfektionsmittel bei verschiedenen Anfangs-Konzentrationen (C) erforderlich sind, sind umgekehrt proportional einer konstanten Potenz (B) der Konzentration. (B = Konzentrationsexponent, Z = spezifische Konstante).

Der Koeffizient B ist für den Vorgang charakteristisch, durch den die Zufuhr des Giftes in das Innere der Zelle vermittelt wird.

Kapitel 3.

Die nun zu besprechenden eigenen Untersuchungen stimmen im wesentlichen mit den Ergebnissen von Paul überein. Prinzipielle Gegensätze bestehen nicht. Man darf nicht vergessen, daß das Material, mit welchem wir arbeiten, Sporen, Myzel usw., „lebend“ ist und je nach Ernährung, Herkunft usw. gewisse Unterschiede aufweist, welche die unbelebte Masse, die chemischen Reaktionen unterworfen und durch Kristallisation, Destillation usw. gereinigt wird, nicht hat. Dann aber ist sehr zu beachten, daß Pauls' Arbeiten sich auf die Gesetze der Kinetik, des Zeitablaufes der Giftwirkung beziehen, während die Holzkonservierung und meine aus ihren Bedürfnissen herausgewachsene Versuchsanordnung sich auf die Statik der Giftwirkung beschränkt. Wenn trotzdem beide Arbeiten zu im wesentlichen übereinstimmender Bewertung der einzelnen Stoffe und ähnlicher Anschauungen über die Gesetzmäßigkeiten der Wirksamkeit kommen, so ist das letzten Endes wieder eine Bestätigung für die chemische Grundanschauung, daß alle Elemente in einem gesetzmäßigen, periodischen Zusammenhange untereinander stehen.

Versuche.

Die 1. Reihe von Röhrchen wurde am 8. 5. 1917 angesetzt und bis zum 1. 6. beobachtet. Die Quecksilber-, Kadmium-, Silber-, Eisen-, Kupfer-, Mangan-, Chrom-, und Zinksalze wurden am 1. 6. neu angesetzt und bis 5. 7. beobachtet. Sämtliche Mischungen wurden am 15. 6. angesetzt und bis 20. 7. beobachtet. In dieser Zeit haben sich auf allen Röhrchen die aufgeimpften Pilze so stark entwickelt, daß sicher zu entscheiden war, ob die Kulturen auf den betreffenden Nährböden noch lebensfähig waren. Tabelle 1 gibt in Spalte 1 die Formel des Salzes.

2—12: Die Versuchsergebnisse. × bedeutet Wachstum, ×× starkes Wachstum.

Tabelle 1.

Stoff	Wachstum bei $\frac{1}{n}$ der stärksten Lösung											Wirksame Konzentration
	$^2/_1$	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$	$^1/_{256}$	$^1/_{512}$	
$NaC_2H_3O_2$		× ×	×	×	×	×						2
$NaBrO_3$		× ×	×	×	×	×						2
$NaBr$		× ×	×	×	×	×						2
Na_2CO_3		0	0	0	× ×	×						$^1/_4$
$NaHCO_3$		×	×	×	×	×						2
$NaClO_3$		×	×	×	×	×						2
$NaCl$		×	×	×	×	×						2
Na_2CrO_4		0	0	0	0	0	×	×				$^1/_{16}$
$NaCN$		0	0	0	0	0	0	0	$^1/_{96}$			$^1/_{64}$
NaF		0	0	0	×	×						$^1/_4$
$NaHCO_2$		×	×	×	×	×						2
NaJ		× ×	×	×	×	×						2
$NaNO_3$	0	×	×	×	×	×						2
$NaNO_2$		× ×	×	×	×	×						2
Na_2SO_4		× ×	× ×	×	×	×	×					1
Na_2S		0	0	0	0	×						$^1/_8$
$KC_2H_3O_2$		× ×	×	×	×	×						2
$KBrO_3$				× ×	×	×	×	×				2
KBr		× ×	×	×	×	×						2
K_2CO_3		0	0	×	×	×						$^1/_2$
$KHCO_3$		×	×	×	×	×						2
$KClO_3$				× ×	×	×	×	×				2
KCl	0	×	×	×	×	×						2
K_2CrO_4		0	0	0	0	×						$^1/_8$
KCN		0	0	0	0	0	0	0	$^1/_{96}$			$^1/_{64}$
$K.F$		0	0	0	×	×						$^1/_4$
$KHCO_2$		× ×	×	×	×	×						2

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

Stoff	Wachstum bei $\frac{1}{n}$ der stärksten Lösung											Wirksame Konzentration
	$^2/_1$	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$	$^1/_{256}$	$^1/_{512}$	
K.J		× ×	×	×	×	×						2
KNO_3	0	×	×	×	×	×						2
KNO_2		× ×	×	×	×	×						2
K_2SO_4			× ×	×	×	×	×					1
K_2S		0	0	0	0	×						$^1/_8$
LiB		×	×	×	×	×						2
LiCl	$^4/_1$	×	× ×	×	×	×						2
LiF				0	×	×	×	×				¼
Li_2SO_4		0	×	×	×	×						1
$NH_4.C_2H_3O_2$		× ×	×	×	×	×						2
NH_4Br		× ×	×	×	×	×						2
$(NH_4)_2CO_3$		0	0	×	×	×						½
$NH_4.HCO_3$		0	0	0	×	×						¼
NH_4Cl	$^4/_1$	×	×	×	×	×						4
$(NH_4)_2CrO_4$		0	0	0	0	×						$^1/_8$
NH_4F		0	0	0	×	×						¼
$NH_4.HCO_2$		× ×	×	×	×	×						2
NH_4NO_3	$^4/_1$	×	×	×	×	×						4
$(NH_4)_2SO_4$		× ×	×	×	×	×						2
$CaBr_2$		×	×	×	×	×						2
$CaCl_2O_6$		×	×	×	×	×						2
CaCl		×	×	×	×	×						2
$Ca(HCO_2)_2$			×	×	×	×	×					1
CaJ_2		0	×	×	×	×						1
CaN_2O_6				× ×	×	×	×	×				2
$Sr(C_2H_3O_2)_2$		× ×	×	×	×	×						2
$SrBr_2$			×	×	×	×	×					1
$SrCl_2O_6$			× ×	×	×	×	×					2
$SrCl_2$		× ×	×	×	×	×						2
SrN_2O_6		×	×	×	×	×						2
$Ba(C_2H_3O_2)_2$		× ×	×	×	×	×						2
$BaBr_2$		0	×	×	×	×						1
$BaCl_2O_6$		× ×	×	×	×	×						2
$BaCl_2$		×	×	×	×	×						2
$Ba(HCO_2)_2$			× ×	×	×	×						2
BaJ_2			× ×	×	×	×	×					2
BaN_2O_6				×	×	×	×	×				2
BaN_2O_4		0	×	×	×	×						1

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Stoff	Wachstum bei $\frac{1}{n}$ der stärksten Lösung											Wirksame Konzentration
	$^2/_1$	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$	$^1/_{256}$	$^1/_{512}$	
$Mg(C_2H_3O_2)_2$		× ×	×	×	×	×						2
$MgBr_2$		× ×	×	×	×	×						2
$MgCl_2O_6$		× ×	×	×	×	×						2
$MgCl_2$		× ×	×	×	×	×						2
$MgCrO_4$		0	0	0	0	0	×					$^1/_{16}$
$Mg(CHO_2)_2$				× ×	×	×	×	×				2
MgN_2O_6		×	×	×	×	×						2
$MgSO_4$		× ×	×	×	×	×						2
$Zn(C_2H_3O_2)_2$				0	0	0	×	×	×	×		$^1/_{16}$
$ZnBr_2$				0	0	0	0	×	×	×		$^1/_{32}$
$ZnCl_2O_6$				0	0	0	0	0	×	×		$^1/_{64}$
$ZnCl_2$				0	0	0	0	×	×	×		$^1/_{32}$
ZnF_2				0	0	0	0	0	×	×		$^1/_{64}$
ZnN_2O_6				0	0	0	0	×				$^1/_{32}$
$ZnSO_4$				0	0	0	0	×	×	×		$^1/_{32}$
$Cd(C_2H_3O_2)_2$				0	0	0	0	0	×			$^1/_{64}$
$CdBa_2$				0	0	0	0	0	0	×		$^1/_{128}$
$CdCl_2O_6$				0	0	0	?	?	?	?		?
$CdCl_2$				0	0	0	0	0	0	×		$^1/_{128}$
CdF_2				0	0	0	0	0	0	×		$^1/_{128}$
CdJ_2				0	0	0	0	0	0	×		$^1/_{128}$
CdN_2O_6				0	0	0	0	0	0	×		$^1/_{128}$
$Cd.SO_4$				0	0	0	0	0	0	×		$^1/_{128}$
$Hg(C_2H_3O_2)_2$					0	0	0	0	×	×	×	$^1/_{128}$
$HgCl_2$					0	0	0	0	0	×	×	$^1/_{256}$
HgC_2N_2					0	0	0	0	0	0	0	?
Al_2Cl_6			0	0	0	×	×					$^1/_8$
$Al(NO_3)_3$			0	0	×	×	×					$^1/_4$
$Al_2(SO_4)_3$			0	×	×	×						$^1/_2$
$Cr(C_2H_3O_2)_2$				×	×	×	×	×				$^1/_2$
$CrBr_2$				0	0	×	×	×				$^1/_8$
$CrCl_2$				0	0	×	×	×				$^1/_8$
$CrCl_3$				0	0	×	×	×				$^1/_8$
$Cr(NO_3)_3$				0	×	×	×	×				$^1/_4$
$Cr_2(SO_4)_3$			0	0	×	×	×	×	×			$^1/_4$
$Mn(C_2H_3O_2)_2$				0	×	×	×	×				$^1/_4$
$MnBr_2$			0	×	×	×	×					$^1/_2$
$MnCl_2$			0	×	×	×	×		$^1/_3$ = ×			$^1/_2$
$Mn(CHO_2)_2$				×	×	×	×	×				$^1/_2$
MnN_2O_6			0	×	×	×	×					$^1/_2$
$MnSO_4$			×	×	×	×	×					1
$Fe(C_2H_3O_2)_3$				0	×	×	×	×				$^1/_4$
$FeBr_2$			0	0	0	0	×	×	×	$^1/_{24}$ = ×		$^1/_{16}$
Fe_2Br_6			0	0	0	0	×	×				$^1/_{16}$
$FeCl_2$				0	0	0	×	×		$^1/_{24}$ = ×		$^1/_{16}$
Fe_2Cl_6			0	0	0	0	×	×				$^1/_{16}$
Fe_2F_6				0	0	0	0	×	×	×		$^1/_{32}$

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

Stoff	Wachstum bei $\frac{1}{n}$ der stärksten Lösung										Wirksame Konzentration
	$^2/_1$	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$	$^1/_{256}$	$^1/_{512}$	
$FeSO_4$				0	0	×	×	×	×			$^1/_8$
$Co(C_2H_3O_2)_2$				0	0	0	×	×				$^1/_{16}$
$CoBr_2$				0	0	×	×	×				$^1/_8$
$CoCl_2$				0	0	×	×	×				$^1/_8$
CoN_2O_6				0	0	×	×	×				$^1/_8$
$CoSO_4$				0	0	0	×	×				$^1/_{16}$
$Cn(C_2H_3O_2)_2$				0	0	0	0	×				$^1/_{32}$
$CuBr_2$				0	0	0	0	0	×	×		$^1/_{64}$
$CuCl_2O_6$				0	0	0	0	0	×	×	1 : 96 = ×	$^1/_{64}$
$CuCl_2$				0	0	0	0	×	×	×		$^1/_{32}$
$Cu(CHO_2)_2$				0	0	0	0	×	×	×		$^1/_{32}$
CuN_2O_6				0	0	0	0	0	×	×		$^1/_{64}$
$CuSO_4$				0	0	0	0	0	0	×	× = 1 : 192	$^1/_{128}$
$AgClO_3$						0	0	0	0	×	×	$^1/_{128}$
$AgNO_3$						0	0	0	0	×	×	$^1/_{128}$
$Pb(C_2H_3O_2)_2$				×	×	×	×	×				$^1/_2$
PbN_2O_6				×	×	×	×	×				$^1/_2$
SbF_3				0	0	0	0	×	×	×		$^1/_{32}$

13: Wirksame Verdünnung in Litern Wasser auf 1 Mol. des Salzes. Als solche ist die größte Verdünnung zu verstehen, welche noch Pilzwachstum sicher verhindert hat.

A. Die Prüfung.

Wo wegen geringer Löslichkeit des Salzes die Prüfung stärkerer Konzentrationen nicht möglich war, mußte unter Berücksichtigung dieses Umstandes die wirksame Konzentration durch Vergleich mit ähnlichen stärker löslichen Salzen angenommen werden. Bei kümmerlichem Wachstum auf der stärksten Lösung genügte es, als „wirksam" das Doppelte ihrer Stärke einzusetzen. Denn in allen Fällen, wo vor der letzten Konzentration mit Pilzwachstum noch eine oder mehrere ohne solches waren, zeigte sich, daß die gewählte Spannung von 1 : 2 genügte, um die Grenze zwischen Myzelwachstum und Abtötung des Pilzes scharf hervortreten zu lassen. Mit sehr wenigen Ausnahmen stand das Wachstum der Pilze in umgekehrtem Verhältnis zur Konzentration der Salze und zeigte bei sämtlichen Salzen sehr ähnliche Abstufungen. Die wirksame Konzentration ist in Spalte 13 der Tab. 1 in Grammolekülen auf das ganze Molekül bezogen angegeben worden. In Tabelle 2 ist der reziproke Wert, die Verdünnung, aufgeführt, und es soll dieser Wert, welcher einen Maßstab der Wirksamkeit bietet, den folgenden Ausführungen zugrunde gelegt werden: Wenn wir, als durch die Arbeiten von Paul bewiesen, voraussetzen, daß die Wirksamkeit eines Salzes sich aus der Wirksamkeit seiner Teilmoleküle zusammensetzt, wenn wir ferner, wie durch die Versuchsreihe C dieser Arbeit erläutert wird, voraussetzen, daß der Betrag der Dissoziation hier ohne Einfluß ist, so besteht Tabelle 2 aus lauter Summen von je 2 Faktoren, deren einer den am linken Rande

Tabelle 2. Wirksamkeit. (Wirksame Konzentration = 1 : n.)

	Acetat	Bromat	Bromid	Carbonat	Bicarbonat	Chlorat	Chlorid	Chlorür	Chromat	Cyanid	Fluorid	Formiat	Jodid	Nitrat	Nitrit	Sulfat	Sulfid
Li			½				½				4					1	
Na	½	½	½	4	½	½	½		16	64	4	½	½	½	½	1	8
K	½	½	½	2	½	½	½		8	64	4	½	½	½	½	1	8
NH_4	½		½	2	4		¼		8		4	½		¼		½	
Ca			½			½	½					1	1	½			
Sr	½		1			½	½							½			
Ba	½		1			½	½					½	½	½	1		
Mg	½		½			½	½		16			½		½		½	
Zn	16		32			64	32				64			32		32	
Cd	64		128				128				128		128	128		128	
Hg	128						256										
Al							8							4		2	
Cr	2		8				8	8						4		4	
Mn	4		2				2					2		2		1	
Fe	4		16				16	16			32					8	
Co	16		8				8							8		16	
Cu	32		64			64	32					32		64		128	
Ag						128									128		
Pb	2														2		
Sb											32						

Tabelle 3. Wirksamkeit der Jonen und einiger Salze.
Die Wirksamkeit der Jonen ist auf Grammol bezogen, die der Salze auf Grammol und auf Gewicht.

Jon	W	Salz	W 1 Mol.	W auf 1 g
Hg	256	$HgCl_2$	256	1000
Cd	128	$CdCl_2$	128	750
Ag	128	$AgNO_3$	128	800
CN	64	KCN	64	1000
Cu	32	$CnSO_4$	32	220
Zn	32	$ZnCl_2$	32	250
Fe	16	$FeSO_4$	16	110
CO	8	$CoCl_2$	8	65
CrO_4	8	K_2CrO_4	8	45
Cr	4	$Cr_2(SO_4)_3$	4	11
F	4	NaF	4	100
Mn	2	$MnSO_4$	2	14
Pb	2	PbN_2O_6	2	6
Mg	0,25	$MgCl_2$	0,5	6
Ba	0,25	$BaCl_2$	0,5	2,5
Ca	0,25	$CaCl_2$	0,5	5
Na	0,25	NaCl	0,5	9
K	0,25	KCl	0,5	7
NH_4	0,25	NH_4Cl	0,5	10

der Tabelle stehenden Metallteilen, deren anderer den am oberen Rande stehenden Säureteilen eigen ist. Da der Unterschied zwischen dem höchsten (256) und dem niedrigsten (1/4) Wert der Tabelle 1000 beträgt, so können die den niedrigsten Wert zusammensetzenden Teilmoleküle hinsichtlich ihrer

Wirksamkeit mit einem sehr geringen Fehler als gleich angenommen werden. So gewinnen wir eine Gleichung mehr, als Unbekannte vorhanden sind. Es wäre also die Wirksamkeit des Ammons und die des Chlors gleich $^1/_8$ zu setzen. Die Tabelle weist aber für die große Mehrzahl der Alkali- und Erdalkaliverbindungen die Wirksamkeit $^1/_2$ aus. Es soll diese Zahl als Ausgangspunkt genommen werden. Da dieser Wert sich auf 2 Mol. verteilt, so folgt daraus, daß die Wirksamkeit aller nachstehend genannten Teilmoleküle $^1/_4$ nicht übersteigt: Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Kalzium, Barium, Strontium, Magnesium, Azetat, Bromat, Chlorat, Chlorid, Formiat, Nitrat, Nitrit. Die Wirksamkeit ist also am geringsten bei den Alkali- und Erdalkalimetallen, eingeschlossen Magnesium und bei den meisten Säureteilen.

Mit dem Werte 1 erscheinen einige Alkali- und Erdalkaliverbindungen. Beim Kalziumformiat, Kalziumjodid, Bariumnitrit, Lithium- und Natriumsulfat läßt sich, da die entsprechenden Salze anderer Metalle keine bemerkenswerten Unterschiede zeigen, annehmen, daß die bei ihnen gefundene höhere Zahl durch die zu Eingang angedeuteten individuellen Unterschiede hinreichend erklärt wird. Sollte aber, was durch die bisherigen Prüfungen nicht festgestellt werden konnte, diese Abweichung konstant sein, so wäre es notwendig, bevor eine Erklärung gesucht wird, die Untersuchungen noch auf eine größere Zahl weiterer Salze auszudehnen und die Zahl der für jede Probe angesetzten Röhrchen auf ein Mehrfaches zu erhöhen, um zuverlässige Mittelwerte zu erlangen.

Für den für Strontium und Bariumbromid gefundenen Wert 1 ist eine Entscheidung schwer zu treffen. Zwar hat eine ganze Reihe weiterer Bromide höhere Wirksamkeit als die entsprechenden Azetate, aber die Chloride stehen wieder den Bromiden mit wenigen Ausnahmen gleich. Das gleiche gilt für die Sulfate. Die der Alkalimetalle haben doppelt so hohe Werte wie die Chloride, während bei Aluminium, Chrom, Mangan und Eisen der Wert niedriger ist als der ihrer Chloride. Nun besitzen die Sulfate der Alkalien auf ein Metall zwei Säuremoleküle, zusammen also 3 Molekülgruppen gegen 2 der Halogenverbindungen. Bei gleichmäßiger Verteilung der Wirksamkeit auf die 3 Teile würde also auf jeden derselben 0,33 kommen, ein Wert, der gegen den Wert 0,25 der anderen Gruppen nicht genügend absticht, um ihnen den Wert einer Konstante zuzuschreiben.

Für derartige Feinheiten in der Deutung der Versuchsergebnisse und Ableitung von Gesetzen ist weder die Zahl der einzelnen Proben ausreichend, noch die Prüfungsmethode scharf genug.

Für die auffällig hohe Ziffer des Ammoniumbikarbonats fehlt eine Begründung. Ob sie nur durch einen äußeren Zufall hervorgerufen ist, konnte nicht nachgeprüft werden. Möglicherweise kommt hier die Abspaltung eines H-Atoms in Frage.

Beträchtlich höhere Werte der Wirksamkeit zeigen die Gruppen der Karbonate, Fluoride, Sulfide und Zyanide. Diese Erhöhung findet sich auch bei den gleichen Verbindungen der anderen Metalle. Aus dem Werte 2 der Karbonate, welche 2 Metallatome gebunden enthalten, würde für das Karbonat-Ion sich der Wert $2 - 2 \times 0{,}25 = 1{,}5$ ergeben. Auch hier soll nicht entschieden werden, ob ihm tatsächlich solcher Wert zukommt. Es ist bekannt, daß manche Pilze gegen alkalische Lösungen sehr empfindlich sind. Die Alkalikarbonate aber geben nach kurzem Stehen ihrer wässerigen Lösungen an der Luft starke alkalische Reaktion. Die Frage nach der Wirksamkeit der reinen Karbonat-Atomgruppen bedürfte also einer eingehenderen

Prüfung durch Versuche, bei denen Nebenwirkungen möglichst ausgeschaltet werden.

Bei den nun folgenden Salzen scheinen derartige Nebeneinflüsse nicht vorzuliegen. Ihre Wirksamkeit ist bei den verschiedensten Versuchsanordnungen durch eine ganze Reihe von Forschern ziemlich übereinstimmend gefunden worden. Die Wirksamkeit geht, wenn man die durch die Ergebnisse der anderen Alkalisalze festgestellte geringe Wirksamkeit des Metalles vernachlässigt, ganz vom Säureteil aus, und zwar kann die des Fluors gleich 4, des Chromations und des Schwefels gleich 8 und des Zyans gleich 64 gesetzt werden. Die Wirksamkeit des Fluors wird seit langem zur Desinfektion, zur Sterilisierung von Maischbottichen und zur Holzkonservierung ausgenutzt. Auch die Wirksamkeit des Chromats hat in der Technik Verwertung gefunden. Am höchsten steht das Zyan. Die hohe Bewertung des Zyans deckt sich mit den Befunden von Stevens u. a. Einen Gegensatz zu den Ergebnissen Pauls bildet sie nicht, denn ein Stoff kann sehr wohl gleichzeitig langsame Reaktion (bzw. geringe Desinfektionsgeschwindigkeit) und hohe Einwirkung haben. Bei Zyanverbindungen ist die Feststellung der spezifischen Wirksamkeit im übrigen mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft, da sie sich durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft in die wenig wirksamen Karbonate umwandeln.

Die Verbindungen der anderen Metalle zeigen unter sich befriedigende Gleichmäßigkeit. Ein in mathematischem Sinne vollgültiger Beweis, daß diese Wirksamkeitszahlen Konstanten der betreffenden Elemente sind, ist das natürlich nicht. Dazu wird es notwendig sein, den Vergleich noch viel weiter auszudehnen und zunächst alle wasserlöslichen Salze dieser Metalle (von denen z. B. viele Kupfer- und Nickelsalze aus abseits liegenden Gründen nicht geprüft werden konnten) einzubeziehen. Besonderes Gewicht wäre auf die Prüfung der Salze zu legen, deren Säureteile sich in Verbindung mit Alkalimetallen wirksam gezeigt haben (Fluoride, Zyanide). Leider sind die meisten dieser Salze nicht wasserlöslich. In dieser Arbeit sind nur Quecksilberzyanid, Magnesiumchromat und einige Fluoride verwendet worden. Da das Magnesium den Erdalkalien sehr nahe steht, das Quecksilberzyanid ausgefallen ist, so bleiben nur die Fluoride als Salze, in welchen 2 wirksame Teilmoleküle zusammentreffen. Die Frage der Addition der Wirkungen beider kann jedoch auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nicht beantwortet werden. Dazu sind sie nicht scharf genug. Auch eine andere Frage bedarf weiterer Untersuchung. Für die Wirksamkeit der Chromate von Alkalien wurde die Zahl 8—16 gefunden. Die Verbindungen mit Chrom als Metall geben für dieses die Zahlen 2—8. In seiner Arbeit über Fluorverbindungen hat Netzsch sowohl das Fluor-Ion wie das Kieselfluor-Ion wirksam gefunden; auch hier war ein Unterschied zwischen beiden vorhanden, und zwar wirkte das einfache (Fluor-) Ion stärker. In beiden Fällen zeigten die Stoffe, deren einfaches Ion Wirksamkeit besitzt, solche auch in zusammengesetzten Ionen. Leider ist die Zahl der für eine Weiterprüfung dieser Beobachtung geeigneten wasserlöslichen Verbindungen nur gering. Es kämen besonders Verbindungen des Titan, Zinn, Wolfram, Uran, Molybdän und vor allem Mangan, welche Elemente sowohl als Metall wie als Säure aufzutreten vermögen, in Frage. Die Giftwirkung der Elemente der Magnesiumgruppe folgt ihrer Einteilung nach chemischen Eigenheiten. Die Azetate, welche eine Sonderstelle einnehmen, werden für sich besprochen. Die Verbindungen des Magnesiums, welches den Erdalkalien nahe steht, haben die Wirksamkeit $^1/_2$. Wie den

Alkalien muß demnach auch dem Magnesium die Hälfte hiervon, das ist $^1/_4$, zugerechnet werden.

Die Verbindungen des Zinks geben für dieses Metall den Wert 32. Der höhere Wert für Zinkfluorid von 64 fällt noch ganz in die Spannung von 1 : 2, welche, wie der gleiche Wert beim Zinkchlorat zeigt, durch natürliche Unterschiede erklärt werden kann. Der Rückschluß auf eine besondere Wirksamkeit des Zinkfluorids gegenüber anderen Zinkverbindungen ist wegen seines Gehaltes an Fluor wohl naheliegend, aber bei dem geringen Unterschied nicht sicher begründet.

Die erste Stelle nehmen die Verbindungen des Quecksilbers und Cadmiums ein. Die hohe Wirksamkeit beider wird auch durch die meisten der im Kapitel 2 angezogenen Untersuchungen gezeigt.

Von den Erdmetallen ist nur das Aluminium untersucht worden. Die Werte der 3 Salze geben, wenn die Wirksamkeit des Säureteiles vernachlässigt wird, für das Aluminium die Zahlen 1—4. Da die Aluminiumverbindungen in Wasser hydrolytisch gespalten sind, die Lösung mithin Hydroxyl enthält, welches (nach anderen Angaben) selbst wirksam ist, so kann nicht entschieden werden, ob und welche Eigenwirkung dem Aluminium zukommt.

Sämtliche Verbindungen von Metallen der Eisengruppe haben Wirksamkeit. Ein Zusammenhang mit dem Molekulargewicht der Metalle läßt sich nicht erkennen, z. B. steht das Mangan hinter dem Chrom und das Kobalt hinter dem Eisen. Auch Unterschiede zwischen den Metallen in 2wertigen und in 3wertigen Verbindungen lassen sich nicht sicher erkennen. Bei den Eisenverbindungen ist dieses um so weniger möglich, als die Gelbfärbung aller Lösungen die Umwandlung sämtlicher Verbindungen zu Ferrisalzen anzeigt. Auffällig ist weiter, daß alle Azetate der Eisengruppe wie auch die des Quecksilbers, Zinks und Cadmiums von den anderen Verbindungen abweichen, und zwar außer dem Manganazetat mindere Wirksamkeit aufweisen. Eine Erklärung hierfür fehlt zur Zeit. Bekannt ist, daß die Azetate zur Zersetzung neigen. Ich möchte bis zum Beweise des Gegenteiles annehmen, daß sie zum Teil mit den Stoffen des Nährbodens, durch die Luft usw. Umsetzungen erfahren, durch welche ein Teil des wirksamen Metalles in unlöslichen Verbindungen (Karbonate?) ausgeschieden wird. Von den Azetaten abgesehen, ist die Übereinstimmung in der Wirksamkeit der Salze der einzelnen Metalle genügend genau. Für das Chrom kann man die Wirksamkeit mit 4—8, für Mangan mit 2, für Eisen mit 8—16 und für Kobalt mit 8 annehmen.

Die Kupfersalze kommen den Zinksalzen nahe und schwanken zwischen 32 und 64, die Silbersalze stimmen mit den Kadmiumsalzen überein. Die Wirksamkeit der Bleisalze findet sich zu 2. Von Antimonverbindungen gelang es nur, das Fluor-Antimon einwandfrei zu beobachten. Wie weit dessen Wirksamkeit auf das Fluor und wie weit auf das Antimon zu setzen ist, kann daher nicht entschieden werden.

B. Einfluß der Dissoziation auf die Wirksamkeit.

Wenn ein solcher Einfluß vorhanden ist, so kann er aus den Zahlen der Wirksamkeit nur abgeleitet werden, wenn die Unterschiede in der Dissoziation der einzelnen verglichenen Salze größer sind als die natürlichen Unterschiede, das heißt als 1 : 2. Nun beträgt die Dissoziation in der wirksamen Konzentration bei der überwiegenden Mehrzahl der Salze zwischen 30 und 80%. Die aus Tabelle 1 unter Berücksichtigung der Dissoziation abgeleiteten

Tabelle 4. Salzgemische.

A. Sublimat + Zinkchlorid.

Lfd. Nr.	Verdünnung	1,0 Hg 0,0 Zn	0,9 Hg 0,1 Zn	0,8 0,2	0,7 0,3	0,6 0,4	0,5 0,5	0,4 0,6	0,3 0,7	0,2 0,8	0,1 0,9	0,0 1,0
1	16										0	†
2	32									0	†	†
3	64							0	0	0	†	+
4	128				0	0	0	0	+	+	+	+
5	256	+	+	+	0	+	+	+	+	+	×	×
6	512	+	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
7	1024	×	×	×	×	×	×	×	×			
8	2048	×	×	×	×	×	×					
9	4096	×	×	×								
	W	80	73	66	59	52	45	38	31	24	17	10
	W×	80	40	40	40	40	40	40	40	40	20	20
	W+	80	80	80	?	80	80	80	41	40	40	20

B. Sublimat + Natriumfluorid $HgCl_2$ + NaF.

Lfd. Nr.	Verdünnung	$HgCl_2$ 1,0 NaFl 0,0	0,9 0,1	0,8 0,2	0,7 0,3	0,6 0,4	0,5 0,5	0,4 0,6	0,3 0,7	0,2 0,8	0,1 0,9	0,0 1,0
1	4											0
2	8										0	+
3	16									0	0	×
4	32								0	+	×	×
5	64				0	0	0	0	+	×	×	×
6	128			+	+	×	×	×	×	×	×	
7	256	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
8	512	×	×	×	×	×	×	×	×	×		
9	1024	×	×	×	×	×	×	×				
10	2048	×	×	×	×							
11	4096	×	×	×	×							
	Sublimat: W = 80. NaF : W = $^1/_{64}$ HgCl = 1,25.											
W		80	72	64	56	48	41	33	25	17	9	1
W×		80	80	80	80	40	40	40	40	20	10	5
W+		80	80	40	40	40	40	40	20	10	10	2,5

Zahlen für die Wirksamkeit der Ionen, anstatt die Unterschiede der Tabelle 1 auszugleichen, bringen nur noch größere Unterschiede hinein. Nun kann die Dissoziation eines Salzes in Lösung durch Zusatz anderer Salze sowohl erhöht wie erniedrigt werden. Wenn der Betrag der Dissoziation, wie bisher angenommen, tatsächlich für die Wirksamkeit ohne Bedeutung ist, so mußte sich das im Falle von Salzgemischen dadurch zeigen, daß deren Wirkung sich rein als Summe der Wirksamkeiten der Einzelbestandteile auswies. Ein Zusatz von Kochsalz und ähnlichen „unwirksamen" Stoffen mußte demnach ohne Einfluß sein. Tabelle 4 gibt die mit verschiedenen Salzgemischen gefundenen Zahlen. Die Salze wurden, wie üblich, in molekularen Verhältnissen gemischt, und zwar beginnend mit 10 Grammol A über 9 Grammol A : 1 Grammol B, 8 Grammol A : 2 Grammol B bis zu 10 Grammol B. Jede dieser 11 Mischungen wurde dann in 5—6 verschiedenen Konzentrationen dem Nähragar zugesetzt und geimpft. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse nach 1 Monat Beobachtung zusammengestellt. Die Querreihen geben die verschiedenen Mischungsverhältnisse, die Längsreihen die Konzentrationen bzw. die Verdünnung in Litern Wasser auf 1 Grammol. des Gemisches, die Probe

der Tafel 4 A, V = 128, 4. Reihe enthält also auf 128 l Wasser (eigentlich Nährboden) 0,7 Grammol. Sublimat und 0,3 Grammol. Chlorzink. Die Proben, bei welchen sich in der Beobachtungszeit der Schimmel über die ganze Oberfläche verbreitet hat, welche also unzweifelhaft Wachstum gestatten, sind durch × gekennzeichnet. Wo der Pilz zwar nicht ausgewachsen, aber auch nicht abgestorben ist, wo die Konzentration demnach höchstens als entwicklungshemmend anzusprechen ist, ist dieses durch + angegeben. Die Proben, in welchen der Pilz abgestorben ist, haben ein 0. Aus den Prüfungen der einfachen Salze werden folgende Zahlen für die Wirksamkeit entnommen:

Quecksilber	264
Zink	32
Fluor	4
Chlor	0,25

das heißt Hg : Zn = 80 : 10, Hg : Na = 80 : 0,1, Hg : Fl = 80 : 1,25, Fl : Cl = 80 : 5. Mit diesen Zahlen ergeben sich die in den wagerechten Spalten berechneten Vergleichswerte der Wirksamkeit der Gemische, wobei die Wirksamkeit des stärkeren Stoffes in jedem Gemisch für diesen Vergleich mit 80 eingesetzt worden ist. Der Wert für das Gemisch von 0,6 Mol. $HgCl_2$ und 0,4 Mol. $ZnCl_2$ ergibt sich demnach zu $0{,}6 \times 80 + 0{,}4 \times 10 = 52$. In ähnlicher Weise sind die Reihen $W_\times$ und W_+ ermittelt, indem jedesmal die stärkste Konzentration der ersten Reihe, welche × bzw. + zeigt, als 80 gesetzt wurde und die größten Konzentrationen der anderen Mischungsverhältnisse mit × bzw. + in entsprechender Weise eingeführt wurden, z. B. 10 Sublimat und 0,0 Zinkchlorid zeigt + bei 1 : 1024. 1024 wird gleich 80 gesetzt. Bei einem Mischungsverhältnis von 0,6 Sublimat + 0,4 Chlorzink ist × schon bei 1 : 512. $W_\times$ also $\frac{512}{1024} \cdot 80 = 40$. Diese 3 Spalten W, $W_\times$ und W_+ geben unmittelbar einen Vergleich des Einflusses der Zumischungen. Es zeigt sich bei allen 4 Mischungen, daß sich die Reihen $W_\times$ und W_+, mit wenigen unregelmäßigen Ausnahmen, nie weiter von der Reihe W entfernen als durch die Versuchsanordnung, das heißt die um 1 : 2 sich ändernden Konzentrationen selbst bedingt ist. Die tatsächlich gefundenen wirksamen Konzentrationen folgen den in den letzten Reihen W theoretisch aus der Summe der Einzelwirksamkeiten ermittelten in vollkommen regelmäßiger Weise und praktisch in proportionalem Verhältnis. Es ist hierbei gar kein Unterschied, ob die gemischten Salze gleiche Anionen (Quecksilberchlorid + Natriumchlorid) oder gleiche Kationen (Natriumfluorid + Natriumchlorid) oder gar keine gleichen Ionen (Quecksilberchlorid + Natriumfluorid) haben.

Es verdient jedoch bemerkt zu werden, daß sich dieser Zustand erst nach einigen Tagen eingestellt hat, und daß in den ersten Tagen das Wachstum der Mischungen in ziemlich regelmäßiger Weise hinter dem der reinen Salze zurückgeblieben ist. Die Beeinflussung der Kinetik der Giftwirkung und ihre Abhängigkeit von der Stärke der Zumischungen war ganz deutlich zu erkennen. Doch schon nach etwa 10 Tagen sind alle Unterschiede verschwunden und die Wachstumsstärke hat sich so eingestellt, wie sie, mit 2 der 3 Ausnahmen, bis zum Schlusse der Beobachtung geblieben ist. Daraus kann aber geschlossen werden, daß für die Statik der Giftwirkung die Größe der Dissoziation belanglos ist. Die Giftwirkung hängt lediglich von der Menge der giftigen Stoffe ab, welche in Reaktion zu treten vermögen, das heißt im Falle der Salze, von der Konzentration der Lösung und ihrer Fähigkeit, in Lösung wirksame Teilmoleküle abzuspalten.

C. Eine besondere Reihe von Proben wurde angesetzt, um die Genauigkeit der Versuchsmethode festzustellen. Das Quetelet sche Gesetz besagt, daß dem Ablauf zahlreicher Naturvorgänge die Wahrscheinlichkeitskürze zugrunde liegt. Es war nun schon seit Jahren beobachtet, daß Pilzkulturen, welche in genau gleicher Weise angesetzt waren, Unterschiede zeigten. Bei den ersten Versuchen zu der vorliegenden Arbeit fanden sich Unterschiede in der scheinbaren Wirksamkeit der Salze von 1 : 2 bis 1 : 4, das heißt um einen Mittelwert herum schwankte die gefundene Wirksamkeit bis zur Hälfte und bis zum Doppelten dieses Wertes. Die Ursachen sind bisher nicht festzustellen. Sie können zum Teil in Unterschieden bei der Abwiegung des Salzzusatzes, der Konzentration, der Temperatur usw. liegen. Aber auch bei sorgfältigstem Arbeiten werden sie nur unwesentlich kleiner, verschwinden nie ganz. Es wurden mit Fluor-Natrium, Zink-Fluorid und Kupfer-Vitriol Versuche derart gemacht, daß für jede Konzentration eine große Anzahl Röhrchen (je 5, 6 und 10) angesetzt wurden. Die nach 3monatlicher Beobachtung abgeschlossene Versuchsreihe zeigt ganz auffällig den allmählichen Übergang. Während die schwächsten Konzentrationen ($^1/_{18}$, $^1/_{200}$, $^1/_{225}$) vollständig und stark bewachsen sind, sind die stärksten Konzentrationen ($^1/_4$, $^1/_{50}$, $^1/_{75}$) ebenso vollständig frei von Pilzwachstum. Der Übergang von der einen zur anderen Grenzkonzentration findet bei NaF in den Grenzen von 4 : 9, bei ZnF_2 von $^1/_{50}$ zu $^1/_{159}$ und bei $CuSO_4$ von $^1/_{100}$ zu $^1/_{225}$ statt (Tabelle 5).

Tabelle 5. Wahrscheinlichkeitsgesetz.

ZnF_2 je 6 Gläser

Verdünnung	Befund nach 28 Tagen		Zahl der bewachsenen Gläser	
1: 50	0 0 0	0 0 0	0	Wirksame Konzentration auf Zn bezogen:
62,5	0 0 0	0 0 1	1	
75	0 0 0	0 1 1	2	im Mittel 1 : 98
87,5	0 0 1	1 1 1	4	untere Grenze 1 : 50
100	0 1 1	1 1 1	5	obere „ 1 : 150
112,5	0 0 1	1 1 1	4	
125	0 1 1	1 1 1	5	
150	1 1 1	1 1 1	6	

Als praktische Forderung ist hieraus abzuleiten, daß für jeden Versuch, das heißt für jede Konzentration, mindestens 3 Proben, wenn möglich jedoch bis 10 Proben anzusetzen sind, aus denen nach bekannten Methoden der wahrscheinlichste Wert zu ermitteln ist.

D. Bei der ganzen bisherigen Arbeit ist unter der Annahme verfahren worden, daß die Wirkung (nicht Wirksamkeit!) der Menge des Schutzstoffes direkt proportional ist. Die praktische Frage, welche Beziehungen zwischen der Zufuhr an Schutzstoff und der dadurch erreichten Lebensdauer von Holz (Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen) bestehen, haben seit langer Zeit Malenkowicz, Petritsch, Novotny und Moll zu beantworten versucht. Falls ein allgemein gültiges Gesetz für diese Beziehungen besteht, so wird es sich am besten durch eine Verbindung von Laboratoriumsversuch und praktischer Beobachtung ableiten lassen. Aus dem Versuch hätten wir die „spezifische Wirksamkeit" des Schutzmittels zu entnehmen, aus der Beobachtung die „Wirkung".

Als Maßstab für die Wirkung des Schutzmittels läßt sich die Zeitdauer nehmen, um welche die Lebensdauer gegenüber der des gleichartigen rohen Holzes vermehrt wird. Die schützende Kraft ist jedenfalls proportional der zugesetzten Menge des Schutzstoffes. Bezeichnet man diese Kraft mit „w", die Zufuhr mit „z", so ist $w = \alpha . z$. Der Beiwert ist ein Proportionalitätsfaktor, welcher von dem gewählten Maßstabe und den spezifischen Eigenschaften des Schutzmittels abhängt. Statt seiner kann man nach Petritsch die Konzentration des Schutzmittels, welche beim Laboratoriumsversuch zur Wachstumsverhinderung der holzzerstörenden Pilze notwendig ist, nehmen. Es ist leicht zu sehen, daß die Wirksamkeit um so höher ist, je kleiner diese wirksame Konzentration „p" ist. Diese Formel kann demnach auch geschrieben werden

$$1) \quad w = \frac{z}{p}.$$

In ihr sind nicht berücksichtigt die Temperatur, der Druck und andere Verhältnisse. Von diesen Einflüssen soll zunächst abgesehen werden und es soll erst die Beziehung von w zur Lebensdauer aufgesucht werden.

Aus den Angaben von Malenkowicz u. a. sind in der Tabelle 6 einige gemessene Werte von p zusammengestellt. In Spalte 3 sind die mittleren Dauern imprägnierter Maste, wie sie sich nach den Statistiken der Staatstelegraphenverwaltungen ergeben, aufgeführt. Spalte 1 gibt die Mengen des Schutzmittels, welche bei der Deutschen und Österreichischen Verwaltung 1 cbm Holz zugeführt werden. Bei diesen Werten ist jedoch zu berücksichtigen, daß sie nicht mathematisch scharf sind. Schon die Werte von D sind nicht genau zu ermitteln, da die Statistiken nicht einheitlich geführt sind, und die Zufuhren z sind mehrfach abgeändert worden. Als genau werden gewöhnlich, unter anderem auch von Malenkowicz die Werte von p angesehen. In den Veröffentlichungen von Netzsch und anderen werden sie sogar auf 2 und mehr Dezimalen angegeben. Tatsächlich schwanken die Werte p aber um einen gewissen Mittelwert herum, und einige Genauigkeit läßt sich nur so schaffen, daß aus einer größeren Anzahl, etwa 50 Einzelproben, das Mittel gezogen wird. Dabei ist aber auch noch der Einfluß der Temperatur usw. zu berücksichtigen.

Wenn man die Werte der Tabelle in ein Koordinatennetz derart einträgt, daß die Werte von w als Abzissen und die Werte von L als Ordinaten erscheinen, so ist unschwer zu erkennen, daß sie ziemlich genau in einer Kurve liegen. Malenkowicz hat diese Kurve als Hyperbel gedeutet, und zwar als rechtwinklige. Diese Deutung, besonders die Erklärung als rechtwinklige Hyperbel, erscheint mir etwas sehr erzwungen zugunsten der später von Malenkowicz aufgestellten Theorie, daß durch kein Imprägnierverfahren (unter den üblichen Verhältnissen, für welche die Werte der Tabelle ermittelt waren), die mittlere Lebensdauer über einen sehr eng begrenzten Höchstwert, hier 23 Jahre, hinausgesteigert werden könne. Die Kurven von Petritsch und Novotny, welche zum großen Teil aus denselben Grundlagen wie die von Malenkowicz abgeleitet worden sind, zeigen, daß geringfügige Änderungen der Werte von w und L genügen, um der Kurve einen vollständig veränderten Charakter zu geben. Nur nebenbei möchte ich noch bemerken, daß die Statistiken der englischen Postverwaltung, welche ihre Masten lange Zeit mit Teeröl „voll" tränkte, das heißt unter Aufwand von etwa 250 kg auf den cbm Holz, ein Mittel von

35 Jahren aufweisen, also klar zeigen, daß der Steigerung der Lebensdauer noch keine Grenzen bei 23 Jahren gesetzt sind. Auch theoretisch würde eine derartige Grenze großen Bedenken begegnen. Aus dem Begriff „Schutzmittel" folgt doch, daß diese Stoffe ihrerseits nicht durch die holzzerstörenden Pilze zersetzt werden. Der Grenzfall der Imprägnierung ist doch nun zweifellos der, wo alles Holz durch das Schutzmittel ersetzt ist. Für diesen Fall muß (wenn man die Einflüsse der Luft, Wasser usw. unberücksichtigt läßt), die Umsetzung des Schutzmittels mit dem Pilze gleich Null oder umgekehrt, die Lebensdauer unendlich werden.

Die einzige einfache Kurve nun, welche weder in sich selbst zurückläuft wie der Kreis, noch sich einer konstanten Höchstgrenze nähert wie die Hyperbel, ist die Parabel. Es ist demnach zweifellos am richtigsten, die Beziehung von w zu L als Parabel aufzufassen. Im Nachstehenden soll daher an Hand der Tabellenwerte die Gleichung für diese Parabel ermittelt werden und danach geprüft werden, ob dieses Verfahren berechtigt ist, das heißt ob die übrigen Tabellenwerte der gefundenen Gleichung genügend genau entsprechen.

Tabelle 6.

Schutzstoff	Zufuhr auf 1 cbm Holz	Lebensdauer von Masten	Molenkowicz	Moll	Z/l
Rohes Kiefernholz	0,0	5	0,0	0,0	0
Sublimat	0,8 kg	16,5	0,21	0,15	5,3
Natriumfluorid (rein)	10 kg		2,0	2,0	5,0
Zinkchlorid	8,0	12,2	3,5	3,8	2,1
Kupfervitriol	10,0	14,5	3—5	3,4	3,4
Teeröl	100	23,0	7,5	7,5	13
Teerölvolltränkung	250	35	7,5		33

Die allgemeine Gleichung der Parabel lautet:

$$y^2 + 2Dy + 2Ex + F = 0$$

Hierin werde $y = 1$ und $x = w$ gesetzt und zur Ermittlung der Gleichung die Werte von x und y herangezogen, welche am zuverlässigsten bekannt sind; nämlich die für rohes Holz, Imprägnierung mit Sublimat und Imprägnierung mit Zinkchlorid. Wir bekommen damit folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} &\text{I} \quad 5^2 + 2D \cdot 5 + 0 + F = 0 \\ &\text{II} \quad 12{,}2^2 + 2D \cdot 12{,}2 + 2E \cdot 2{,}1 + F = 0 \\ &\text{III} \quad 16{,}5^2 + 2D \cdot 16{,}5 + 2E \cdot 5{,}3 + F = 0 \end{aligned}$$

Hieraus erhalten wir die Werte

$$\begin{aligned} D &= -\ 4{,}89 \\ E &= -\ 12{,}7 \\ F &= +\ 23{,}9 \end{aligned}$$

und die Gleichung $y^2 - 2 \cdot 4{,}89 \cdot y - 2{,}127x + 23{,}9 = 0$. Die errechneten Werte sollen abgerundet werden zu

$$\begin{aligned} D &= -\ 5 \\ E &= -\ 12{,}5 \text{ und} \\ F &= \quad 25. \end{aligned}$$

Die Gleichung wird dann: $y^2 - 10y - 25x + 25 = 0$.

Es werde nun eine Koordinationsverschiebung vorgenommen $y' = y + 5$, das heißt die x-Achse werde um 5 gehoben. Dadurch kommen wir zur Normalform der Parabel 2) $y^2 - 25 = 0$.

Die Verschiebung um 5 entspricht der Dauer des rohen Holzes. Sie besagt, daß nicht die Gesamtdauer (L) des imprägnierten Holzes, sondern nur die Verlängerung (w) durch die Imprägnierung dem Gesetz der Parabel folgt. Wenn man die Werte von w in die Gleichung 2) einsetzt, so erhält man für $L = 5 + V$ Werte, welche nur sehr gering von den Werten der Tabelle abweichen (12,25 — 14,22 — 16,51 — 23 — 33,5).

Es ist nun zu prüfen, ob nicht eine Parabel mit höherem Exponenten der Kurve besser entspricht. Es werde also gesetzt: $y^n = m.x$ (y ist hierin gleich $L - 5 = V$, das heißt gleich der Verlängerung gesetzt). Aus 5 Tabellenwerten für y^n und mx berechnen sich nachstehende Werte von n : 2,003 — 2,323 — 1,738 — 1,990. Das Mittel aus allen vieren ist 2,0135, das heißt fast genau 2. „m" berechnet sich ebenso zu 24,8, also zu nur 1% weniger als 25. Die oben errechnete Gleichung der quadratischen Parabel kann also zunächst als genügend genauer Ausdruck der Beziehungen zwischen w und V gelten.

Es ist also: 3) $L = 5 + V$,

4) $V^2 = 25\,w$.

Setzt man statt 25 den Beiwert α, so wird die Gleichung 4) zu 5) $V^2 = \alpha w$ und endlich durch Ersatz des Exponenten 2 durch den allgemeinen Exponenten n zu der allgemeinen Gleichung 6) $V^n = \alpha w$. Um den Wert des Exponenten festzulegen, müßte man mindestens 2—3 Versuchsreihen von Hölzern haben, welche mit verschiedenen Konzentrationen des gleichen Schutzmittels getränkt sind. Es wird sich jedoch später zeigen, daß auch die theoretische Ableitung der Gleichung auf den Wert 2 führt. In Gleichung 6) ist α ein für das Imprägnierungsverfahren bzw. den Schutzstoff charakteristischer Koeffizient, der zugleich den gewählten Maßstab berücksichtigt. Man kann die Gleichung nun umformen zu $V = \sqrt[n]{\alpha . w} = (\alpha . w)^{\frac{1}{n}}$.

Wenn man nun für den Faktor α^n die Bezeichnung β' und für $\frac{1}{n}$ die Bezeichnung b einführt, so kann man die Gleichung auch schreiben

$$7)\quad V = \beta' . w^b.$$

Für einen bestimmten Schutzstoff ist nun in der Petritschen Formel $w = \frac{z}{p}$ der Wert p eine Konstante. Wenn also die Gleichung 7) nur auf verschiedene Konzentrationen eines und desselben Stoffes angewandt wird, so ist w proportional z: $w = \delta . z$. Die Konstante δ kann mit β' vereinigt werden zu $\beta . Z$, die Zufuhr ist gleich der Konzentration des Schutzstoffes in 1 cbm Holz. Es werde dafür C gesetzt. Das allgemeine Gesetz der Schutzwirkung wird nunmehr zu 8) $V = \beta . C^B$. Es besagt: Die Verlängerung der Dauer des Holzes (entsprechend der Wirkung) ist proportional einer für die Schutzwirkung spezifischen Potenz der Konzentration des Schutzstoffes im Holz.

Zu genau entsprechenden Gesetzen sind auch Ikeda und Paul auf anderen Wegen gekommen. Ikeda fand aus Versuchen mit Sublimatlösung gegen Bakterien die Gleichung 9) $t = \frac{A}{C^n}$, worin n für den speziellen Fall zu 0,76 ermittelt wurde. Pauls' Gesetz für die Desinfektionsgeschwindigkeit lautete:

10) $t = \frac{A}{C^B}$ bzw. nach Einsetzung von $K = \frac{1}{t}$.

11) $K = AC^B$, das heißt die Desinfektionsgeschwindigkeitskonstante (der reziproke Wert der Geschwindigkeit t, der zur Abtötung einer bestimmten Menge Bakterien erforderlichen Zeit) ist proportional der Potenz B der Konzentration des Schutzmittels. Hierin ist B eine nur von der Art des Schutzmittels abhängige für es charakteristische Konstante.

Die Paulsche Gleichung 11) ist vollkommen identisch mit der oben abgeleiteten Gleichung 8). Anhangsweise sei bemerkt, daß für die Imprägnierung von Telegraphenstangen mit Sublimat der Exponent der Gleichung 4) zu 2, demnach der Exponent für die Gleichung in der Form 8) zu 0,5 gefunden wurde, während Paul und Ikeda für den Exponenten B bei ihren Versuchen von Sublimat gegen Milzbrandsporen den Wert 0,7—0,8 fanden.

Es fragt sich nun, ob die im Vorstehenden aus einigen Versuchen empirisch abgeleitete Gleichung sich auch wissenschaftlich begründen und ableiten läßt, das heißt ob sie nicht nur eine Näherung an wirkliche Verhältnisse darstellt, sondern ob ihr der Wert eines Naturgesetzes zukommt. Es würde zu weit führen, bei den folgenden Erörterungen bis auf die Quellen zurückzugehen. Als Ausgangspunkt dient das Guldberg-Waagesche Massenwirkungsgesetz. Dieses besagt: Die chemische Wirkung ist proportional der wirksamen Menge, das heißt der Stoffmenge in der Volumeneinheit.

12) $\frac{d\,(C)}{d\,(\vartheta)} = K.C.$, das heißt die in der Zeiteinheit $d\,(\vartheta)$ umgesetzte Menge $d\,(C)$ ist proportional der Gesamtmenge. k ist ein Proportionalitätsfaktor, welcher von den spezifischen Eigenschaften des Stoffes und der gewählten Einheit abhängt. Nun wirken bei dem Vorgange der Imprägnierung mehrere Stoffe aufeinander, die Pilzzelle, das Schutzmittel, die umgebende Luft mit ihrem Gehalt an Wasserdampf, Kohlensäure usw. Das erschwert die rechnerische Verfolgung sehr. Das Massenwirkungsgesetz lautet für den Fall, daß bei einer chemischen Umsetzung mehrere Stoffe ihre Konzentration ändern: 13) $d\,(C) = k.C1.C2.C3.Cn$.

Zweifellos ist die Konzentration der Luft bezüglich der in ihr enthaltenen und etwa an der Reaktion teilnehmenden Bestandteile als konstant anzusehen, da jede verbrauchte Menge sofort wieder ersetzt wird. Eine gleiche Annahme kann für die Pilzfaser gemacht werden. Im wesentlichen haben wir es demnach mit einer Reaktion zu tun, bei der ein Stoff allein seine Konzentration ändert, für die also Gleichung 12) die Grundlage bildet. Weiter ist zu beachten, daß nicht, wie in einem Gemisch von Lösungen, die ganze Masse des Stoffes sofort den umwandelnden Einflüssen unterworfen wird, sondern da der Stoff im Holz verteilt ist, so kann der Angriff nur von der Oberfläche aus zur Tiefe fortschreiten und Schicht für Schicht zersetzen. Nehmen wir etwa eine Telegraphenstange, so ist die Konzentration C proportional dem Inhalt. Schneiden wir jetzt einen Querschnitt heraus, so ist in diesem C proportional der Fläche $r^2.\pi$, während das Stück der Oberfläche an diesem Querschnitt gleich $2r\pi$ ist, und damit proportional $2\sqrt{\pi}\cdot\sqrt{C}$. Es ist infolgedessen in Gleichung 12) auch die Wurzel von C zu setzen und die Gleichung lautet nunmehr: 14) $\frac{d\,(C)}{d\,\vartheta} = K.\sqrt{C}$. Hieraus wird $\frac{d\,(C)}{\sqrt{C}} = K.d(\vartheta)$ und durch Integration 15) $K.\vartheta = 2C.$ $\frac{2}{K}$ wird zu β zusammengefaßt und statt $\sqrt{C} = C^{\frac{1}{2}}$ wird C^B gesetzt. Dann heißt die Gleichung in allgemeiner Form 16) $\vartheta = \beta.C^B$. Diese Gleichung ist vollkommen identisch mit den

Gleichungen 7) und 11). ϑ ist die Zeit, welche zur vollständigen Umsetzung bzw. Aufhebung der Wirkung von C notwendig ist, das heißt gleich der Verlängerung der Lebensdauer durch die Konzentration C des Schutzstoffes und ist infolgedessen auch gleich V, während C der Zufuhr z entspricht.

Die letzten Rechnungen zeigen, daß der Exponent b unabhängig von der Art des Schutzmittels ist, daß dessen spezifische Eigenschaften also nicht in ihm, sondern in dem Koeffizienten β ihren Ausdruck finden. Die Gleichung zwischen der Zufuhr und der Verlängerung der Lebensdauer hat also die Form der Gleichung 5): $V^2 = \alpha w$ bzw. $V = \beta . \sqrt{w}$.

Es bleibt nun noch der Einfluß der Temperatur zu untersuchen. Die empirische Formel von Arrhenius lautet hierfür $K_t = K_o . \epsilon^{f(\vartheta)}$, worin $f(\vartheta) = A . \frac{T - T}{T - T'}$. Die Ableitung der Werte aus dieser Formel ist hier zu umständlich. Sie erübrigt sich um so mehr, als bisher keine zuverlässigen Beobachtungen aus der Praxis über den Einfluß der Temperatur vorliegen, aus denen man die Koeffizienten der Formel ableiten könnte. Für chemische Umsetzungen wird nach vielen Beobachtungen an verschiedenen Stoffen die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Temperaturerhöhung von 10° (bei den Grenzen etwa zwischen 0° und 100° C) annähernd verdoppelt. Wenn wir das auf rohes Holz übertragen, welches in Gestalt von kiefernem Rundholz (Telegraphenstangen) etwa 5 Jahre hält, und eine mittlere Lufttemperatur auf der Erdbodenfläche von 10° annehmen, so würde in einer Grube, welche eine mittlere Temperatur von 20 hat, die Dauer nur noch 2,5 Jahre und bei 30° nur noch 1,25 Jahre betragen dürfen. Tatsächlich werden im Bergbau ähnliche Verhältnisse beobachtet.

Kapitel 4.

Wie die angestellten Untersuchungen zeigen, bestehen ganz auffällige Beziehungen zwischen den Bestandteilen der Salze und der Giftwirkung. Um sie in ein eindeutiges Gesetz zu fassen, sind sie jedoch nicht scharf genug. Sie lassen immer noch die Möglichkeit anderer Deutung offen. Es könnte daran gedacht werden, die Tatsachen, welche sich einfachen Gesetzmäßigkeiten nicht anpassen wollen, mit Hilfe der Dissoziationserscheinungen oder der Spannung in der Wirkung bei gleichen Kombinationen, auszugleichen. Es würde dadurch aber nur die Unsicherheit der Ergebnisse vermehrt. Dagegen ist es von Wert, die Ergebnisse mit Erfahrungen aus dem Gebiete der allgemeinen Chemie zu vergleichen. Von hier aus wird sich am besten beurteilen lassen, wie weit die Grenzen etwa vorhandener Gesetze reichen.

Es ist bekannt, daß Säuren, Basen und Salze in wässerigen Lösungen insofern von den einfachen Gesetzen abweichen, als sie in hohem Maße die Eigenschaften der sie zusammensetzenden einzelnen Bestandteile erkennen lassen, während es doch sonst als charakteristisches Kennzeichen chemischer Verbindungen gilt, daß diese Eigenschaften in der Verbindung verschwinden, oder doch mindestens stark verändert sind. Die Eigenschaften der Salzlösungen setzen sich aus zwei Summanden zusammen, von denen der eine nur vom Metall oder dem metallähnlichen Radikal und der andere nur von dem Halogen oder dementsprechenden Radikal abhängt (Ostwald). Wenn man diese Bestandteile mit dem Ausdruck Ionen bezeichnet, so kann man die Salzlösungen als binäre Gemische ihrer Ionen betrachten. Viele Eigenschaften von Salzlösungen sind also als additive Eigenschaften, das heißt als Summe der entsprechenden Eigenschaften der Grundbestandteile

zu betrachten. Dieses wurde z. B. von Joule für die Atomwärmen und von Kopp für die Molarvolume fester Körper gezeigt. Hierher gehört ferner das Gesetz der Thermoneutralität und das Gesetz von Kohlrausch über die elektrischen Leitfähigkeiten verdünnter Lösungen. Weitere additive Eigenschaften sind die Bildungswärme der Salze, die Leitfähigkeit für Wärme und die Farbe. Die genaue Untersuchung dieser Beziehungen hat aber auch gezeigt, daß selbst dort, wo jede Fehlerquelle ausgeschlossen werden kann, geringe über die Größe von Beobachtungsfehlern hinausgehende Abweichungen von den Gesetzen vorhanden sind. Es sind also in jedem Falle neben den additiven Eigenschaften auch noch konstitutive Einflüsse vorhanden, die um so geringer sind, je ähnlicher sich die verglichenen Salze sind. Das Additionsgesetz ist also nur eine Annäherungsregel; allerdings kommt es den praktischen Erfahrungen in außerordentlichem Umfange nach, und bei den vorgenannten Eigenschaften geht z. B. die durch konstitutive Einflüsse gewirkte Ungenauigkeit kaum über 1% hinaus.

Diese Tatsachen nun sind eine der wichtigsten Stützen dafür, daß auch die Giftwirkung der Salze wesentlich als additive Eigenschaft der Grundbestandteile (oder Ionen) anzusehen ist. Ferner wird von hier aus verständlich, daß nur (wasser-)lösliche Salze als Gifte wirken, denn nur in Lösungen haben die Grundbestandteile jene selbständige Existenz, die ihre Wirksamkeit in Erscheinung treten läßt. Auch dieses Gesetz ist, wie die oben genannten, nur ein Grenzgesetz. Theoretisch ist jeder Stoff wasserlöslich, wenn auch die Löslichkeit so gering werden kann, daß sie sich der Messung mit den üblichen Hilfsmitteln entzieht. Wie sich derartig geringe Spuren aber bei allgemein chemischen Vorgängen oft als Katalysatoren bemerkbar machen, so auch bei pflanzenphysiologischen Vorgängen. Es ist unter anderem bekannt, daß Kupfervitriol in Spuren, die jenseits der Grenzen der analytischen Meßbarkeit liegen, das Wachstum lebender Zellen stark antreibt. Das gleiche gilt von Spuren von Quecksilbersublimat und Kalomel. Die Wirkung solcher Katalysatoren kann aber meist durch ebenso geringe Mengen anderer Stoffe paralysiert werden, und vor allem werden durch sie nie die stöchiometrischen Verhältnisse und das chemische Gleichgewicht geändert; nur der Zeitablauf in der Reaktion wird beschleunigt (oder verlangsamt). Ist die Reaktion zu Ende, so hört auch die Wirkung der Katalysatoren auf. Eine geheimnisvolle Wirkungsteigerung in der Richtung auf eine quantitative Erhöhung der Wirkung, die sich etwa in einer Verringerung der bei einer chemischen Umsetzung benötigten Menge der einen Komponente bemerkbar machen würde, kommt nicht vor.

Es ist oben betont worden, daß unlösliche Stoffe unwirksam sind. Andererseits wurde festgestellt, daß es vollkommen unlösliche Stoffe nicht gibt, daß vielmehr von den leichtlöslichen anfangend bis zu den schwerstlöslichen alle Übergänge vorhanden sind. Daraus aber folgt, daß auch die Wirksamkeit in gewisser Weise von dem Grade der Löslichkeit abhängen muß. Da ferner die Wirkung von den Grundbestandteilen der Salze, den Ionen ausgeht, so muß wenigstens theoretisch auch die Dissoziation einen gewissen Einfluß ausüben. Beide, Löslichkeit und Dissoziation, wirken ja in gleichem Sinne, indem von ihnen die Menge der wirkungsfähigen Bestandteile in einer Salzlösung abhängt. Daß die praktische Beobachtung diese Abhängigkeit nicht erkennen läßt, ist folgendermaßen zu erklären. Man kann die Giftwirkung als chemische Reaktion zwischen äquivalenten Mengen der lebenden Zellen und des Salzes auffassen.

Gegeben der Menge nach ist in der Regel das Salz, während die lebende Pflanzenzelle entweder erst nach und nach aus der Luft oder von Nährböden (als Sporen oder Myzel im Falle von Pilzen, welche Holz angreifen) herantritt, oder sich ihrer Menge nach auf dem Lösungsmittel des Salzes bildet. Die Menge der zur Reaktion kommenden lebenden Zellen ist nun aber, wenn der Salzzusatz „wirkt", kleiner als die äquivalente Menge der wirksamen Ionen. Infolgedessen kann der Pilz usw. quantitativ abgetötet werden. Das hierbei gebildete Produkt fällt aus und es gehen neue Mengen des Salzes in den Ionenzustand über. Solange die in der Zeiteinheit auftreffenden Mengen der Pflanzenzelle nicht größer sind als die in derselben Zeit abgespaltenen Mengen wirksamen Ions, muß demnach das Salz wirken. Die Löslichkeit und die Dissoziation werden ihrem Grade nach nicht in die Erscheinung treten. Erst wenn die Zellenmenge größer wird, tritt das Umgekehrte ein, die Pflanze wuchert und wächst auf dem Lösungsmittel. Da nun aber bei den meisten wasserlöslichen Salzen die Dissoziation weit größer ist als zur Abspaltung äquivalenter Mengen nötig (vgl. bes. Quecksilberchlorid), so tritt praktisch die Dissoziation nicht in Erscheinung. Anders ist es dagegen mit der Löslichkeit, welche sich in viel engeren Grenzen bewegt. So ist z. B. das Quecksilberchlorür, trotzdem es dieselben Ionen hat wie das Chlorid, praktisch unwirksam. Seine Löslichkeit bleibt weit unter dem Betrage, welcher erforderlich wäre, eine genügende Menge von Quecksilber-Ion in der Zeiteinheit zum Eingriff zu bringen.

Zusammenfassung.

1. Die Giftwirkung von Salzen ist eine additive Eigenschaft der Ionen. Giftige Ionen sind in der Reihenfolge ihrer Wirksamkeit: Quecksilber, Silber, Kadmium, Zyan, Kupfer, Zink, Eisen, Kobalt, Chrom, Fluor. Die meisten Säure-Ionen und die Ionen der Alkalimetalle, Erdalkalien, Magnesium und Aluminium können als unwirksam angesehen werden.

2. Die Giftwirkung hängt davon ab, ob das Salz wasserlöslich ist und in Wasserlösung in Ionen zerfällt.

3. Jedem Ion kommt, wie eine spezifische chemische Reaktion, so auch eine spezifische Giftwirkung zu. Zusammengesetzte Ionen (Chromat-Ion, Kieselfluor-Ion) müssen als selbständige Individua angesehen werden, deren Wirksamkeit kleiner, gleich oder größer sein kann als die der an ihrem Aufbau teilnehmenden wirksamen Stoffe.

4. Zumischung anderer Salze zu wirksamen Stoffen kann den Zeitablauf der Desinfektion (Kinetik der Giftwirkung) verlangsamen oder beschleunigen. Das Endergebnis ist unabhängig hiervon.

5. Die Wirksamkeit einer gegebenen Menge eines löslichen Salzes oder Salzgemisches hängt nur von der Menge wirksamer Bestandteile in diesem Gemisch und von deren spezifischer Wirksamkeit ab, die statische Wirksamkeit ist nach denselben Gesichtspunkten zu beurteilen wie die stöchimetrischen Gesetze chemischer Reaktionen.

6. Die Verwendung von Salzgemischen zur Imprägnierung von Holz, besonders zum doppelten Schutz gegen Fäulnis und Feuer, erhält eine neue wissenschaftliche Grundlage. Sofern die zusammengemischten Salze nicht unlösliche Fällungen oder komplexe Verbindungen ergeben, behalten die einzelnen Ionen unverändert ihre spezifische Wirksamkeit und die Wirksamkeit des Gemisches kann einfach als Summe der Wirksamkeiten der einzelnen Ionen bzw. Teilmoleküle aufgefaßt werden.

Lebenslauf.

Ich, Friedrich, Karl, Rudolf, Heinrich Moll, bin am 31. 1. 1882 als Sohn des Kgl. Preuß. Majors Paul Moll in Culm geboren, evangelisch, habe in Magdeburg das König Wilhelm-Gymnasium, danach die Kadettenanstalten in Karlsruhe und Groß-Lichterfelde besucht und dort die Reifeprüfung bestanden. Von 1902—1907 habe ich in Charlottenburg Schiff- und Schiffsmaschinenbau studiert, 1907 das Diplomexamen bestanden und 1909 zum Dr. Ing. promoviert. Von 1907 bis heute habe ich Imprägnieranstalten zur Holzkonservierung gebaut, Betriebe eingerichtet und wissenschaftlich im Laboratorium gearbeitet. Den Feldzug habe ich im Eisenbahn-Regiment Nr. 1 von Anfang bis Ende mitgemacht. Seit 1910 hörte ich chemische und bakteriologische Vorlesungen bei den Herren Professoren Kny, Reinhard, Knorre, Witt, Baur, Dessoir, Schwarz, Planck, Gilg, Thoms, Wichelhaus, Rubens. Seit 1913 arbeite ich in eigenem Laboratorium an Untersuchungen über Giftwirkung, deren Schlußergebnis die Dissertation bildet.

Dr. ing. **Friedrich Moll.**